

## 明 細 書

## 鋼塊の製造方法

## 5 技術分野

本発明は、Feを基本成分とする金属材料（Feを最も多く含有するもの）である鋼塊の製造方法に関するものであり、特に非金属介在物（以下、介在物と記す）を極めて微細に制御できる鋼塊の製造方法に関するものである。

## 背景技術

- 10 鋼中に存在する介在物は種々の機械的特性に影響を及ぼす。例えば、プレスで鋼板を打抜いたり、切削したりする場合、微細に介在物を分散させて、介在物を破壊の起点として打抜き性や切削性を向上させる技術もある。

- 一方、鋼中に存在する介在物は、その介在物の組成、形状、サイズが鋼材の機械的特性を劣化させることも知られている。例えば、疲労強度が求められるよう  
15 な用途においては介在物を起点とした材料破断の問題がある。この疲労破壊においては、介在物の大きさが大きく影響を及ぼし、介在物制御が大きな課題となっている。

- 自動車部材、工具鋼、構造用鋼など、特殊用途に用いられる高級部材においては、介在物を制御する方法として、例えば、アーク炉（以下AFと記す）や真空  
20 誘導溶解（以下、VIMと記す）の後、エレクトロスラグ再溶解（以下、ESRと記す）や真空アーク再溶解（以下、VARと記す）を適用して二重溶解を行うのが一般的に行われている。

VARやESRを適用して二重溶解された鋼は、均質（成分偏析が少ない）でしかも、介在物の量が少なくなるといった利点を有するものである。

- 25 上述した介在物による疲労破壊の問題に対して、厳しい要求が求められる代表的な鋼にマルエージング鋼がある。

マルエージング鋼は強靱で、かつ高強度を持つため繰返し応力が負荷される構造部材や疲労強度の必要な重要部材に使用されている。しかし部材中に大型の非金属介在物が存在すると、これを起点とした疲労破壊を生じることが広く知られ

ており、特に高サイクル疲労破壊を生じさせないためには非金属介在物を微細に分散させる必要がある。

このような、介在物を問題視して、介在物の微細化については種々の提案がなされている。例えば本願出願人による特開平 1 1 - 2 9 3 4 0 7 号公報や、特開 5 2 0 0 3 - 1 8 3 7 6 5 号公報がある。

#### 発明の開示

従来の鋼塊中の介在物微細化方法としては、酸素や窒素などの介在物形成元素を低くしたり、再溶解の溶解条件のパラメーターを調整したりすることで介在物の微細化が図られてきた。

- 10      しかしながら、酸素や窒素の低減に関しては、成分規格上の制約、すなわち C、A l などの脱酸元素の添加量が成分規格から制限されることや、溶解速度の制御、雰囲気の真空度など、生産量に直結するパラメーターについては、おのずとその変更にも量産性の面から限界があった。そのため、実際に量産工程に適する新しい介在物微細化技術が切望されてきた。
- 15      本発明の目的は、従来よりも飛躍的に介在物サイズを微細化させることができる鋼塊の製造方法を提供することである。

本発明者らは、溶鋼中に Mg を存在させることで、一旦 Mg O 主体の酸化物を生成させた後、より高い真空度に曝すことで、溶鋼表面で Mg O 主体の酸化物の解離 ( d i s s o c i a t i o n ) を促進させることができ、結果として微細な

20      介在物を有する鋼塊を得ることができることを見だし本発明に到達した。

すなわち、本発明は、溶鋼中に混濁する酸化物の組成を Mg O 主体とするに十分な量の Mg を有する溶湯に調整する Mg 酸化物形成工程と、該 Mg 酸化物形成工程よりも雰囲気の真空度を減圧として、溶湯中の Mg 酸化物を Mg と酸素に解離させ、Mg 含有量を Mg 酸化物形成工程の 5 0 % 以下とする解離工程を経る鋼

25      塊の製造方法である。

本発明において、Mg O 主体の酸化物とは、酸化物の構成成分のうち、最も多い成分が Mg O であるような酸化物を意味する。

また、本発明の解離工程における Mg 含有量は、好ましくは Mg 酸化物形成工程における Mg 含有量の 2 0 % 以下、更に好ましくは 1 0 % 以下である。

また、本発明において、好ましくは、Mg 酸化物形成工程において一旦凝固させる工程を採用すること、すなわち、Mg 酸化物形成工程を一次溶解とし、該一次溶解時の溶鋼中に混濁する酸化物の組成をMg O主体とするに十分な量のMg を有する溶湯に調整した後、凝固させるものとし、解離工程を一次溶解時よりも

5 真空度を減圧として再溶解し、Mg 酸化物をMg と酸素に解離させ、Mg 含有量を再溶解前の50%以下とするものとするのが望ましい。また、このとき、再溶解は真空アーク再溶解とすることが望ましい。

また、特に再溶解を適用する場合は、窒化物形成元素を鋼塊成分として含有する鋼の製造に適用することが望ましい。

- 10 本発明において、Mg 酸化物形成工程の真空度は6 kPa～60 kPaが好ましく、解離工程の真空度は0.6 kPaよりも減圧とすることが望ましい。

また、本発明における、Mg 酸化物形成工程においてMg 量 ( $Mg_{OXI}$ ) とAl 量 ( $Al_{OXI}$ ) の関係が、 $Al_{OXI} \text{ (mass ppm)} / Mg_{OXI} \text{ (mass ppm)} = 5 \sim 100$  となるように調整することが望ましい。

- 15 ここで、一次溶解と再溶解といった工程を経ることなく、溶湯雰囲気自在に制御して、再溶解を用いない方法の場合、酸化物形成工程におけるMg 量 ( $Mg_{OXI}$ ) 及びAl 量 ( $Al_{OXI}$ ) とは、酸化物工程から解離工程に移行させるために、真空度を減圧させる直前の時点で採取したサンプル中のMg 含有量及びAl 含有量を示す。

- 20 また、酸化物形成工程を1次溶解とし、解離工程を再溶解とする場合には、Mg 量 ( $Mg_{OXI}$ ) とは、1次溶解後凝固した鋼塊中のMg 含有量を示す。

本発明において、上述の溶鋼中へのMg の添加は、Mg 含有量がmass%で20%以下(0は含まず)を含有したNi-Mg合金として添加することが望ましい。

- 25 また、本発明においては、目的とする鋼塊成分として、Alを0.01～6 mass%含む鋼塊に適用することが望ましく、またTiを0.1～2 mass%含む鋼塊に適用することが望ましい。

具体的には例えばマルエージング鋼や金型用鋼等の工具鋼にも適用することもできる。

前記マルエージング鋼は、実質的に、mass%で、O（酸素）：10ppm未満、N（窒素）：15ppm未満、C：0.01%以下、Ti：0.3～2.0%以下、Ni：8.0～22.0%、Co：5.0～20.0%、Mo：2.0～9.0%、Al：0.01～1.7%、および残部としてのFeおよび不可避不純物から成るものが望ましい。

本発明の鋼塊の製造方法は、Mg添加と特定の減圧工程の制御により、非金属介在物の大きさを飛躍的に小さくすることができ、粗大介在物が悪影響を及ぼす靱性や疲労強度といった機械的特性の改善や、鏡面加工における介在物起因の欠陥の発生といった表面清浄の改善に極めて有用な技術となる。

10 本発明の特徴を以下に述べる。

本発明者らは、酸化物形成能が高いMgが、真空中の蒸気圧が高いことに着目して鋼中の介在物とMgの影響を研究した。そして、一旦、MgO主体の酸化物を形成させてから、高真空に曝せば、溶鋼表面からのMg蒸発によりMgO主体の酸化物の殆どを解離消失させることができ、凝固後の鋼塊中の介在物の大きさを飛躍的に小さくできることを見いだした。

その理由は、以下のように考えられる。

MgO主体の酸化物は、鋼中の典型的な介在物として知られる $Al_2O_3$ 主体の酸化物よりも酸化物形成能が高く、適量のMg合金を溶鋼中に添加すれば、MgO主体の酸化物が溶鋼中に分散して存在することになる。Mgを添加した後、このまま铸造すると、介在物が $Al_2O_3$ 主体の酸化物からMgO主体の酸化物に変わっただけで、劇的な介在物の微細化効果は得られない。

そこで、MgO主体の酸化物形成工程よりも雰囲気の真空度を減圧とした解離工程を付与する。高真空に曝すことで、蒸気圧の高い溶鋼中のMgが気相中に拡散し、溶鋼中の平衡状態が崩れ、MgO主体の酸化物の解離が進行する。このとき、解離した酸素は、溶鋼中のMgやAl等と結びつき、MgO主体の酸化物や $Al_2O_3$ 主体の酸化物などを形成するのであるが、酸素の拡散は解離反応の進行に依存するため、急激な酸化物の成長とはならず、酸化物の微細な状態で凝固させ鋼塊とすることができたものと考えられる。

これに対して、従来の製法では、溶鋼中に $Al_2O_3$ などの凝集しやすい介在

物がもともと存在し、溶鋼中の流動によってこれら介在物はお互いに衝突し、次第に大型の介在物へと成長する。

本発明では、 $Al_2O_3$ などの凝集しやすい介在物を、Mg 酸化物形成工程により、Mg O主体の酸化物として衝突による凝集・成長を防止すると共に、更に  
5 解離工程によりMg O主体の酸化物を酸素とMg ガスとに解離させ、凝固後の鋼塊中の酸化物を微細化させる。

本発明においては、溶湯中にMg O主体の酸化物が主たる介在物となるのに十分な量のMg が存在する溶鋼に調整することが必要である。

そのために添加するMg 合金の量は、溶湯中のAl等の活性元素量、酸素量、  
10 硫黄（S）量から化学平衡論的にMg O主体の酸化物が形成するのに十分な量として計算することができる。

簡易的には特定の鋼種に対して、繰返し実験によってMg 添加後にサンプルを採取し、凝固させた状態でMg の添加量とサンプル中の酸化物組成とを調査して決めればよい。Mg の添加方法としては、目的とする鋼の合金成分とMg の合金  
15 の形、例えばMg 含有量がmass %で20%以下（0は含まず）であるNi-Mg 合金形態として添加することが、添加時のMg の損失を防ぐ上で好ましい。

本発明においては、Mg 含有量をMg 酸化物形成工程の50%以下とするとしている。これは、経験値として決定したものであり、Mg を添加後に溶鋼中の介在物がMg O主体の酸化物となっていれば、鋼塊としてねらうMg 含有量が鋼に  
20 対する影響の無いレベルである3～5 ppm以下程度であっても、ねらい値の倍以上のMg の添加により、解離工程後凝固させた鋼塊中の介在物の微細化に対して明確な効果を得ることが出来たためである。

解離工程のMg 含有量がMg 酸化物形成工程の50%を超えて残留しているようでは、Mg の解離が不十分で、解離による酸化物の微細化効果が十分に得られない。好ましくはMg 含有量をMg 酸化物形成工程の20%以下、更に好ましくは10%以下とする。  
25

なお、Mg を過度に導入することは、機械的強度など鋼の主要特性に影響するため、必要且つ最小限の量にすることが好ましい。減圧又は再溶解での解離工程においても、雰囲気中にMg ガスが多量に存在する状態では、解離反応が進行し

難しいことになる。

そのため、例えばMg O主体の酸化物形成工程における溶鋼中のMg 含有量は最大で300ppm程度とし、現実的には10～200ppm程度としておくことが望ましい。

- 5 本発明においてMg Oを主体とは、酸化物組成を例えばエックス線分析装置で分析した時、酸素を除いた元素を定量分析を行い、Mg が30mass%以上検出されたものをMg Oを主体と定義する。

この場合の分析は、例えばエネルギー分散型エックス線分析装置で定性／定量分析を行うことで確認することができる。

- 10 また、Mg Oが主体となっている介在物の比率の調査においては、特定の重量のサンプル内に存在する介在物を抽出し、例えばエネルギー分散型エックス線分析装置で定性／定量分析を行い、その比率を求めることができる。

本発明においては、溶湯雰囲気自在に制御できれば、一次溶解と再溶解といった工程を経ることなく、本発明の方法を適用することができるが、雰囲気圧力

- 15 制御は容易ではなく、低真空の真空誘導溶解等の一次溶解で一旦凝固させ、次いで解離工程となる真空アーク再溶解等の再溶解を組み合わせるのが実用的である。

特に真空アーク再溶解（VAR）は、高真空で、凝固単位が小さく解離工程で他の介在物が成長するのを抑制するのに都合がよい。さらに、VARは偏析の抑制、酸素等のガス成分の低減にも効果がある。

- 20 本発明において、解離工程としてVARなどの再溶解を適用する場合は、成分中にTiなどの窒化物形成元素を含む鋼塊に対し、酸化物の微細化効果に加えて窒化物の粗大化防止効果をも得ることができる。

- 本発明者らは、マルエージング鋼の窒化物のサイズについて研究した結果、窒化物のサイズは1次溶解後の鋼塊に比べて、VARなどの再溶解後の鋼塊の方が  
25 大きいことを確認した。そして、窒化物が再溶解時に成長・粗大化する原因は、再溶解時に1次溶解の鋼塊中に存在した窒化物が溶鋼中に完全に溶融しないため、凝固時に窒化物が成長・粗大化するためであることを突き止めた。

本発明では、Mg合金を添加後、凝固までの間に、窒化物の晶出または析出が生じるが、Mg O主体の酸化物は、窒化物系化合物の晶出または析出の核となる

傾向がある。このことにより、1次溶解の鋼塊中の窒化物は、例えばMgOを析出核として周囲に窒化物、例えばTiNが取り巻くといった窒化物-MgO複合体の形態となる。

再溶解時に溶鋼表面からMgの蒸発が盛んに生じると、窒化物-MgO複合体の一部を構成するMgO主体の酸化物がMgと酸素に解離する。そのため窒化物-MgO複合体はMgO部分が消失することにより細かく分解し、熱分解が促進して窒化物を溶鋼中に完全に溶解させることができる。

これによって、確実に窒化物を溶鋼へ溶け込ませることができ、窒化物が溶けきらずに、さらに大きな窒化物に成長・粗大化してしまうのを防止でき、結果として粗大な窒化物が存在しない鋼塊を得ることができるようになる。

特に、再溶解が凝固単位が小さいVAR等の場合、再溶解で溶けきらない窒化物系介在物の成長は大きな問題であり、本発明はその課題を解決する有効な手段となる。

窒化物系介在物を形成する元素としては、典型的には、上述したTiがあるが、他の元素としてAl、Nb、V、Cr等がある。

本発明では上述したように溶湯雰囲気のコントロールが重要である。酸化物形成工程よりも解離工程が減圧であれば解離は進行するが、量産技術として好ましい範囲は、Mg酸化物形成工程の真空度は6kPa～60kPaであり、解離工程の真空度は0.6kPaよりも減圧とすることである。

ここで、Mg酸化物形成工程の真空度の下限として60kPaとしたのは、これを超える高い圧力では、基本的な脱ガス作用が期待できなくなるためである。また、上限値を6kPaとしたのは、これ以上の減圧雰囲気では、溶湯中にMg拡散する前に、気化してしまい、MgO主体の酸化物が形成されにくく、本発明の効果が明確でなくなるためである。

また、解離工程の真空度は可能な限り減圧雰囲気がよいが、0.6kPaを超えるような圧力では、解離反応の進行が遅く現実ではないため、0.6kPaよりも減圧とすることが好ましい。より好ましくは0.06kPa以下とする。

上述したように、溶鋼中の酸化物をMgO主体の酸化物とする条件を決定するためには、化学平衡論的に計算する手法と、サンプルを採取しながら実験的に求

める方法がある。

特にAlが介在物として問題となる場合は、Mg酸化物形成工程においてMg量(Mg<sub>OXI</sub>)と、Al量(Al<sub>OXI</sub>)の関係が $\text{Al}_{\text{OXI}}(\text{mass ppm}) / \text{Mg}_{\text{OXI}}(\text{mass ppm}) = 5 \sim 100$ となるように調整することが好ましい。

Mgの酸化物形成能はAlより高いため、 $\text{Al}_{\text{OXI}}(\text{mass ppm}) / \text{Mg}_{\text{OXI}}(\text{mass ppm}) = 100$ 程度でMgO主体の酸化物とすることができ、 $\text{Al}_{\text{OXI}}(\text{mass ppm}) / \text{Mg}_{\text{OXI}}(\text{mass ppm}) = 5$ 以上の範囲内であれば溶鋼中の酸化物をより確実にMgO主体の酸化物とすることができるためである。

この効果は $\text{Al}_{\text{OXI}}(\text{mass ppm}) / \text{Mg}_{\text{OXI}}(\text{mass ppm}) = 200$ 以下の範囲であれば少なからず得ることができるが、Mgが過度になり過ぎて $\text{Al}_{\text{OXI}}(\text{mass ppm}) / \text{Mg}_{\text{OXI}}(\text{mass ppm})$ の値が5未満となると、介在物を逆に増加する可能性があり、好ましくない。

15 VARを適用するマルエージング鋼や、金型鋼等の工具鋼においては、1次溶解で溶鋼にMg合金をMg相当量として10～100ppmを添加しておき、再溶解後の鋼塊で5ppm以下までMgを低減することが好ましい。

鋼塊としてねらう成分としては、Alを鋼の不純物としてではなく、積極的に添加され、介在物が発生しやすい鋼種たとえば、0.1～6mass%含む鋼種等への適用が望ましい。ここで上限値を6mass%としたのは、汎用材料として6%程度が上限値との認識による。

また、Tiが0.1～2mass%含む鋼種等への適用が可能である。

上述したように、特に再溶解を適用する場合に有効である。上限値を2mass%とした理由は、汎用鋼に含まれるTi量の上限値が2%程度だからである。なお、下限値を下回っても、上限値を上回っても、本発明の効果は少なからず発揮される。

本発明を適用する実用的鋼種例として、マルエージング鋼がある。特に最近では、マルエージング鋼を約0.2mm以下の薄帯として、自動車の動力伝達用ベルトとする用途がある。このように鋼の厚さが最終的に0.5mm以下となるよ



うな用途においては、例えば $15\mu\text{m}$ を超えるような大きさの酸化物は高サイクル疲労破壊の起点となる危険性が高く、素材中の酸化物は概ね $15\mu\text{m}$ 以下とする必要がある。

- また、ごく一部を除くマルエージング鋼には成分としてTiを含有するため、
- 5 鋼塊中にはTiNが存在する。このTiNは形状が矩形であり、応力集中が生じやすいことや、ダークエリアと呼ばれる水素脆化領域を形成することなどから、酸化物よりも高サイクル疲労破壊に対する感受性が高く、素材中のTiNは概ね $10\mu\text{m}$ 以下とする必要があると言われている。そのため、本発明の製造方法に適する鋼種である。

- 10 以下、本発明に適用するマルエージング鋼の一例を説明する。

マルエージング鋼はその名が示す通り、マルテンサイト組織にエージング（時効硬化処理）を施すことで $2000\text{Mpa}$ 前後の非常に高い強度と優れた延性が得られる合金であり、Niを質量%で $8\sim 25\text{mass}\%$ 含む、時効硬化型の超強力鋼である。

- 15 このマルエージング鋼の好ましい化学組成（mass%）は以下の通りである。

O（酸素）は、酸化物系介在物を形成する元素である。本発明では酸化物系の介在物を超微細化に制御できるが、その酸化物系介在物となる酸素の量を低減しておくのがより望ましい。そのため、Oは $10\text{ppm}$ 未満に制限するとよい。

- N（窒素）は、窒化物や炭窒化物介在物を形成する元素である。本発明では窒化物系の介在物を超微細化に制御できるが、その窒化物系介在物となる窒素の量を低減しておくのがより望ましい。そのため、Nは $15\text{ppm}$ 未満に制限するとよい。
- 20

C（炭素）は、炭化物や炭窒化物を形成し、金属間化合物の析出量を減少させて疲労強度を低下させるためCの上限を $0.01\%$ 以下とするとよい。

- 25 Tiは、時効処理により微細な金属間化合物を形成し、析出することによって強化に寄与する必要不可欠な元素であり、望ましくは $0.3\%$ 以上を含有させるとよい。しかし、その含有量が $2.0\%$ を越えて含有させると延性、靱性が劣化するため、Tiの含有量を $2.0\%$ 以下とするとよい。

Niは、靱性の高い母相組織を形成させるためには不可欠の元素である。しか

し、8.0%未満では靱性が劣化する。一方、22%を越えるとオーステナイトが安定化し、マルテンサイト組織を形成し難くなることから、Niは8.0~22.0%とするとよい。

Coは、マトリックスであるマルテンサイト組織を安定性に大きく影響することなく、Moの固溶度を低下させることによってMoが微細な金属間化合物を形成して析出するのを促進することによって析出強化に寄与する元素である。しかし、その含有量が5.0%未満では必ずしも十分効果が得られず、また20.0%を越えると脆化する傾向がみられることから、Coの含有量は5.0~20.0%にするとよい。

10 Moは、時効処理により、微細な金属間化合物を形成し、マトリックスに析出することによって強化に寄与する元素である。しかし、その含有量が2.0%未満の場合その効果が少なく、また9.0%を越えて含有すると延性、靱性を劣化させる粗大析出物を形成しやすくなるため、Moの含有量を2.0~9.0%にするとよい。

15 Alは、時効析出した強化に寄与するだけでなく、脱酸作用を持っているため、0.01%以上を含有させるとよいが、1.7%を越えて含有させると靱性が劣化することから、その含有量を1.7%以下とするとよい。

上記の元素以外は実質的にFeでよいが、例えばBは、結晶粒を微細化するのに有効な元素であるため、靱性が劣化させない程度の0.01%以下の範囲で含有  
20 させてもよい。

また、不可避免的に含有する不純物元素は含有されるものである。

このうち、Si、Mnは脆化をもたらす粗大な金属間化合物の析出を促進して延性、靱性を低下させたり、非金属介在物を形成して疲労強度を低下させるので、Si、Mn共に0.1%以下に、望ましくは0.05%以下とすれば良く、また、  
25 P、Sも粒界脆化させたり、非金属介在物を形成して疲労強度を低下させるので、0.01%以下とするとよい。

また、本発明を適用する別の実用的鋼種例としてプラスチック用金型用鋼がある。

プラスチック用金型によって成形されたプラスチック製品は、外観上その表面

に疵がないことが必要とされる。また、コンパクトディスクやDVD用、あるいはプラスチックレンズ用の金型では、金型成形部表面に概ね $10\mu\text{m}$ を超える介在物が存在すれば、ピンホール不具合の原因となる。

従って、素材中に存在する酸化物や窒化物は $10\mu\text{m}$ 以下とする必要があると  
5 言われている。これら金型用鋼等の工具鋼の溶製にも本発明の適用が大変に効果的である。

本発明を適用するに好適なプラスチック用金型用鋼としては、例えばC：0.005～0.5%、Mn：0.2～3.0%、Si：0.1～2.0%、Ni：1.5～4%、Al：0.1～2.0%を必須成分として含有し、更に必要に応じてCr：3～8%、Cu：0.3～3.5%、W或いは更にMoを $1/2W + Mo$ で0.1～3%、S（硫黄）：0.3%以下、Co：2%以下、Nb：0.5%以下、V：0.5%以下をの何れか一種以上を含有させてもよい。  
10

なお、残部は実質的にFe及び不可避免的不純物とするが、介在物を形成するN（窒素）及びO（酸素）については、0.01%以下にするのが好ましく、上記  
15 の元素の他、被削性改善元素を合計で約1%の範囲まで含んでもよい。

上記範囲内の組成を有する合金として、一例を示すと例えば特許第3351766号、特許第2879930号、特公昭59-37738号に記載された合金組成を有するものがある。

#### 図面の簡単な説明

20 図1aは、本発明方法で製造したマルエージング鋼「電極」中に見られた窒化物系介在物を示す断面電子顕微鏡写真である。

図1bは、本発明方法で製造したマルエージング鋼「電極」中に見られた別の窒化物系介在物を示す断面電子顕微鏡写真である。

図1cは、本発明方法で製造したマルエージング鋼「電極」中に見られた別の  
25 窒化物系介在物を示す断面電子顕微鏡写真である。

図2は、比較方法で製造したマルエージング鋼「電極」中に見られた窒化物系介在物を示す断面電子顕微鏡写真である。

図3aは、本発明方法で製造したマルエージング鋼「電極」中から抽出したMgO型介在物の電子顕微鏡写真である。

図3 bは、本発明方法で製造したマルエージング鋼「電極」中から抽出したMgO型介在物を示す電子顕微鏡写真である。

図4 aは、比較方法で製造したマルエージング鋼「電極」中から抽出した $Al_2O_3$ 介在物を示す電子顕微鏡写真である。

- 5 図4 bは、比較方法で製造したマルエージング鋼「電極」中から抽出した「MgO- $Al_2O_3$ 」型介在物を示す電子顕微鏡写真である。

図5 aは、本発明方法で製造したマルエージング鋼「鋼塊」を熱間圧延、溶体化処理、冷間圧延、時効処理を行った鋼帯サンプル中に見られた酸化物系介在物の電子顕微鏡写真である。

- 10 図5 bは、本発明方法で製造したマルエージング鋼「鋼塊」を熱間圧延、溶体化処理、冷間圧延、時効処理を行った鋼帯サンプル中に見られた酸化物系介在物の電子顕微鏡写真である。

- 図5 cは、本発明方法で製造したマルエージング鋼「鋼塊」を熱間圧延、溶体化処理、冷間圧延、時効処理を行った鋼帯サンプル中に見られた酸化物系介在物の電子顕微鏡写真である。
- 15

図6 aは、比較方法で製造したマルエージング鋼「鋼塊」を熱間圧延、溶体化処理、冷間圧延、時効処理を行った鋼帯サンプル中に見られた酸化物系介在物の電子顕微鏡写真である。

- 図6 bは、比較方法で製造したマルエージング鋼「鋼塊」を熱間圧延、溶体化処理、冷間圧延、時効処理を行った鋼帯サンプル中に見られた酸化物系介在物の電子顕微鏡写真である。
- 20

図7は、本発明方法で製造したマルエージング鋼「鋼塊」を熱間圧延、溶体化処理、冷間圧延、時効処理を行った鋼帯サンプル中に見られた窒化物系介在物の電子顕微鏡写真である。

- 25 図8は、比較方法で製造したマルエージング鋼「鋼塊」を熱間圧延、溶体化処理、冷間圧延、時効処理を行った鋼帯サンプル中に見られた窒化物系介在物の電子顕微鏡写真である。

図9は、本発明方法と比較方法で得られたマルエージング鋼の疲労試験結果である。

実施例 1

以下、実施例として、先ず最初に本発明に適用するマルエージング鋼の一例について説明する。

マルエージング鋼の代表成分に、溶鋼中のMg含有量を無添加～200ppm程度とし、Mg含有量を6通りに変化させたVAR溶解用の1ton消耗電極をVIMで製造した（表1のNo. 1～No. 6参照）。

VIMでは真空度13.3kPaにおいて、溶鋼中に95mass%Ni－5mass%Mg合金によるMgの添加を行ない、その後、鋳型内で凝固させ、VARに供する1次溶解電極を製造した。また比較材としてVIMでMg微量添加もしくは無添加の条件で製造した消耗電極も製造した。

さらに、Mg添加による窒化物や炭窒化物への影響を明確にするため、窒素濃度を5ppmと10ppmに調整した消耗電極を6本（表1のNo. 7～No. 12参照）製造し、VARを行なった。

これらVIMで製造した電極を同一条件の下でVARを用いて再溶解し、鋼塊を製造した。VARの鋳型はそれぞれ同一のものを使い、真空度は1.3Pa、投入電流は鋼塊の定常部で6.5kAで溶解した。

以上、表1は、VIMで製造した消耗電極及びその電極をVARにて真空再溶解して得られた鋼塊の化学組成を示している。No. 7～No. 12がMg添加による窒化物や炭窒化物への影響を見たものである。

なお、消耗電極は「電極」として、VAR後のものは「鋼塊」として示した。

また、「電極」の値が本発明のMg酸化物形成工程の値に対応し、「鋼塊」の値が本発明の解離工程の値に対応する。

表 1

(mass%)

No		C	Ni	Co	Mo	Ti	Al	N	O	Mg	Alppm/ Mgppm	備考
1	電極	0.004	18.2	9.5	4.9	0.45	0.11	0.0014	0.0005	0.0045	24.4	本 発 明
	鋼塊	0.004	18.2	9.5	4.9	0.45	0.11	0.0007	0.0005	0.0001	-	
2	電極	0.004	18.3	9.5	5.0	0.47	0.13	0.0010	0.0006	0.0017	76.4	本 発 明
	鋼塊	0.004	18.3	9.5	5.0	0.47	0.13	0.0008	0.0005	0.0001	-	
3	電極	0.003	18.3	9.4	5.0	0.46	0.14	0.0013	0.0004	0.0014	100	本 発 明
	鋼塊	0.003	18.3	9.4	5.0	0.46	0.14	0.0007	0.0005	0.0002	-	
4	電極	0.004	18.2	9.4	5.0	0.45	0.13	0.0011	0.0005	0.0020	65.0	本 発 明
	鋼塊	0.004	18.2	9.4	5.0	0.45	0.13	0.0007	0.0004	0.0002	-	
5	電極	0.004	18.2	9.4	5.0	0.49	0.12	0.0012	0.0008	0.0004	300	比 較 例
	鋼塊	0.004	18.2	9.4	5.0	0.49	0.12	0.0008	0.0005	0.0003	-	
6	電極	0.004	18.3	9.5	4.9	0.45	0.13	0.0013	0.0007	0.0003	433	比 較 例
	鋼塊	0.004	18.3	9.5	4.9	0.45	0.13	0.0007	0.0005	0.0001	-	
7	電極	0.005	18.4	9.2	5.5	0.44	0.13	0.0005	0.0005	0.0029	44.8	本 発 明
	鋼塊	0.004	18.3	9.2	5.5	0.44	0.13	0.0005	0.0005	0.0005	-	
8	電極	0.003	17.9	9.3	5.3	0.47	0.10	0.0005	0.0006	0.0012	83.3	本 発 明
	鋼塊	0.002	17.9	9.2	5.3	0.47	0.10	0.0005	0.0005	0.0001	-	
9	電極	0.005	18.1	8.9	5.1	0.49	0.12	0.0010	0.0004	0.0048	25.0	本 発 明
	鋼塊	0.004	18.1	8.9	5.0	0.48	0.12	0.0009	0.0004	0.0011	-	
10	電極	0.003	18.3	9.4	4.9	0.46	0.12	0.0010	0.0005	0.0017	70.6	本 発 明
	鋼塊	0.003	18.3	9.5	5.0	0.46	0.11	0.0009	0.0004	0.0003	-	
11	電極	0.005	18.3	9.2	5.1	0.46	0.13	0.0005	0.0006	0.0002	650	比 較 例
	鋼塊	0.004	18.3	9.2	5.0	0.45	0.13	0.0005	0.0004	0.0002	-	
12	電極	0.004	18.0	9.3	5.3	0.44	0.12	0.0010	0.0004	0.0003	400	比 較 例
	鋼塊	0.003	18.1	9.2	5.3	0.44	0.13	0.0009	0.0003	0.0001	-	

先ず、「電極」から介在物観察用の試験片を採取し、介在物の調査を行った。

- 5 介在物の確認は2通りの方法で行い、介在物の断面形態の観察は「電極」からブロックを切出して、断面を電子顕微鏡観察を行った。一例として図1a、図1b、図1c（図中、各写真の右下部分に概略四角形の複数の点が直線状に並んでいるが、これは寸法を示すものである。すなわち、複数点のうち両端に位置する点の間の距離が併記した数値5 $\mu$ mであることを示す。その他の図も同様である。）に本発明例試料No. 2から採取した介在物のうち、典型的な窒化物系介
- 10

在物の電子顕微鏡写真を幾つか示す。

一方、比較例試料No. 5の「電極」からブロックを切出して、断面を電子顕微鏡観察を行った。一例として図2に典型的な窒化物系介在物の電子顕微鏡写真を示す。

- 5 図1a～1c、図2から、本発明方法を適用した介在物は、比較的大きなMgOを核として、その周囲をTiNが取り囲んだような形態となっているような形態をとることが分かる。

- 10 なお、本発明方法を適用した「電極」からは、図1a～図1cのようにMgOが比較的大きな面積率で核として存在している窒化物系介在物を多く見る事ができた。この傾向は本発明製造方法を適用した介在物特有のものと考えられる。

- 15 MgOが主体の介在物の比率を調査する方法は、「電極」から採取した試験片の重量を1gずつ10個を採取し、EBBM (Electron Beam Button Melting) 法を用いて、サンプルの金属片を加熱・溶解して金属球とし、金属球表面に浮上した比重の軽い介在物を調査する方法を採用した。

なお、上述のサンプルの重量は、その量が多ければ多いほど正確となる一方で、確認の作業に多大な時間が必要になることから、必要最低限の重量のサンプルで調査するのが現実的であるため、合計10gを採取した。

- 20 次に、EBBM法で金属球表面に浮上させた酸化物系介在物のうち、5μm以上のものを1個ずつエネルギー分散型エックス線分析装置で定量分析を行い、MgOが主体となっているものが、全体の80%であることを確認した。

- EBBM法で抽出した介在物の電子顕微鏡写真を図3a、図3b、図4a、図4bに示す。図3a、図3bはNo. 2の本発明でMgO型の介在物、図4は比較例であり、図4a、図4bはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が凝集した介在物、図4bはスピネル  
25 「MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>」型の介在物である。

次に、VAR後の鋼塊を1250℃×20時間のソーキングを行なった後、熱間鍛造を行なって熱間鍛造品とした。

次に、これら材料に熱間圧延、820℃×1時間の溶体化処理、冷間圧延、820℃×1時間の溶体化処理と480℃×5時間の時効処理を行ない、厚み

0. 5 mmのマルエージング鋼帯を製造した。

No. 1～No. 6のマルエージング鋼帯の両端部から横断試料を100 g採取し、混酸溶液で溶解後、フィルターでろ過し、フィルター上の酸化物からなる残渣をSEMで観察を行ない、酸化物系非金属介在物の組成及びサイズを測定した。

これらの非金属介在物のサイズ測定にあたっては非金属介在物に外接する円の直径を非金属介在物の最大長さとした。この結果を表2に示す。

表2

No.	10 $\mu$ m以上のアルミナ系の介在物比率	酸化物系非金属介在物最大長さ ( $\mu$ m)	備考
1	66.7%	16.0	本発明
2	16.7%	14.1	本発明
3	0%	12.8	本発明
4	0%	12.5	本発明
5	82.9%	22.4	比較例
6	73.5%	21.1	比較例

10 (\*注：ここで、アルミナ系介在物とは、スピネル ( $MgO-Al_2O_3$ )、 $Al_2O_3$ を意味する。)

表2から、鋼塊Mgの値が添加Mg相当量の50%以下となっているロットではマルエージング鋼帯中には20  $\mu$  mを越える酸化物系非金属介在物がなくなり、電極Mg含有量が多くなるに従いその大きさが小さくなる傾向が伺える。

15 また、今回の評価で観察された鋼塊の酸化物系非金属介在物の組成は本発明によるものではスピネル ( $MgO-Al_2O_3$ ) 系酸化物とMgO主体の酸化物となっており、比較例のものでは $Al_2O_3$ 主体の酸化物であった。

20 なお、本発明において、「電極」の酸化物系介在物が、再溶解後にスピネル系介在物に変化した理由として、電極中に存在したMgOは蒸発するか、蒸発しない一部のMgOは、MgとOとに分解してスピネル型の酸化物系非金属介在物となるか、僅かにMgOとして残存したものである。

この真空再溶解時に新たに生成される ( $MgO-Al_2O_3$ ) のスピネル型介在物は、Mg添加による電極酸素濃度の低減効果、真空溶解時のMg蒸発に伴う



MgOの分解によって、 $20\mu\text{m}$ 以下の微細な介在物となり、新たに $\text{Al}_2\text{O}_3$ 介在物として生成されるものでも、O量の低減により $20\mu\text{m}$ 以下の微細なものとなったものと考えられる。

図5a、図5b、図5cに本発明の典型的な酸化物系介在物の電子顕微鏡写真を示す。図5aはMgO介在物、図5bは(MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ )のスピネル型介在物、図5cは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系介在物の凝集体である。

図6a、図6bに示したのは、比較例の典型的な酸化物系介在物の電子顕微鏡写真であり、図6aは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系介在物、図6bは「MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 」のスピネル型介在物であり、本発明の介在物と比較して大きなものとなっている。

10 なお、本実施例では $0.5\text{mm}$ 鋼帯中のサンプルを用いて介在物を調査したが、「鋼塊」の段階と比較して、介在物形態、組成、大きさには変化は特に見られないものである。

次に、試料No. 7～No. 12のマルエージング鋼帯の両端部から横断試料を $100\text{g}$ 採取し、混酸溶液または臭素メタノール溶液等で溶解後、フィルター

15 でろ過し、フィルター上の酸化物からなる残渣をSEMで観察を行ない、酸化物系非金属介在物のサイズを測定した。

さらに、窒化物や炭窒化物を詳細に評価するため $10\text{g}$ 採取して、混酸溶液または臭素メタノール溶液等で溶解後、フィルターのろ過面積を小さくして窒化物や炭窒化物の密集度をあげ、SEMで $10000$ 個の窒化物や炭窒化物を観察し

20 最大のサイズを測定した。

窒化物等は矩形形状であるため、長辺aと短辺bを測定し、面積 $a \times b$ に相当する円の直径をその最大長さとした。なお、酸化物系非金属介在物は、上記同様に非金属介在物に外接する円の直径を非金属介在物の最大長さとした。測定結果を表3に示す。

表 3

No.	電極 窒素 (ppm)	10 $\mu$ m以上の アルミナ系 の介在物比率	酸化物系 非金属介在物 最大長さ ( $\mu$ m)	窒化物系 非金属介在物 最大長さ ( $\mu$ m)	備考
7	5	0	11.0	3.4	本発明
8	5	15%	14.1	4.3	本発明
9	10	0%	9.8	6.8	本発明
10	10	0%	10.6	7.1	本発明
11	5	85%	21.6	6.2	比較例
12	10	79%	23.2	10.7	比較例

表 3 から、酸化物に関しては、表 2 に示した No. 1 ～ No. 6 の調査結果同様に鋼塊 Mg の値が添加 Mg 相当量の 50 % 以下となっているロットではマルエー  
 5 ジング鋼帯中には 20  $\mu$  m を越える酸化物系非金属介在物がなくなっていることがわかる。また、窒化物等の最大長さについては、電極窒素濃度 5 ppm のとき、Mg 添加により窒化物等のサイズは 2 ～ 3  $\mu$  m 微細になり、電極窒素濃度 10 ppm のとき、Mg 添加により窒化物等のサイズは 3 ～ 4  $\mu$  m 微細になっていることがわかる。

10 図 7 に本発明例試料 No. 8 の窒化物系介在物の電子顕微鏡写真を、図 8 に比較例試料 No. 11 の窒化物系介在物の電子顕微鏡写真を示す。

次に、上記の「鋼塊」から疲労試験用のサンプルを採取した。

サンプルは、本発明例試料 No. 7 と比較例試料 No. 11 の試験片を 1250℃×20 時間のソーキングを行なった後、熱間鍛造を行なって、直径 15  
 15 mm の棒材とした。次に、棒材を 820℃×0.5 時間の溶体化処理後、480℃×3 時間の時効処理を行い、試料 No. 7 と比較材 No. 11 の各々 10 本の超音波疲労試験片を作製した。

この超音波疲労試験片を、超音波疲労試験機にて、応力振幅 400 MPa で疲労試験を行った。疲労試験は、20 kHz の振動速度の運転期間が 80 ms、冷却のための停止が 190 ms となるように行い、試験片が破断するまで繰返した。  
 20 破断した試験片の破断起点部を観察した結果、試験片は介在物を起点に疲労亀裂が進展し、破断に至ったことが確認された。

そこで、介在物が破断の起点となった試片について、介在物の最大長さを SE

M観察により測定した。起点となった介在物の最大長さと、破断した時の疲労試験の繰返し回数をプロットしたものを図9に示す。

図9から、起点となった介在物の最大長さが酸化物については概ね $15\mu\text{m}$ を、窒化物については概ね $10\mu\text{m}$ を超える場合は、破断寿命は $10^7$ 回程度しかないが、起点となった介在物の最大長さが酸化物については概ね $15\mu\text{m}$ 以下、窒化物については概ね $10\mu\text{m}$ 以下の場合は、介在物の最大長さが小さくなるに従い、破断寿命が急激に長くなり、 $10^8$ 回以上となることが分かる。

そして、本発明例試料No. 7では、平均破断寿命は $10^8$ 回以上と長寿命であったが、比較例試料No. 11では、平均破断寿命は $10^7$ 回となり、明らかに本発明による介在物微細化が疲労寿命延長に効果があることが確認された。

#### 実施例2

以下、本発明に適用するプラスチック用金型用鋼の一例を説明する。

プラスチック金型用鋼では組織中の介在物をスピネル( $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ )系酸化物もしくは $\text{MgO}$ 主体の酸化物へ改質しているので、上述した通りのピンホール欠陥の無い、磨き性に優れた金型用鋼とすることができる。

まず、VIMにてプラスチック金型の代表的成分に、溶鋼中の $\text{Mg}$ 含有量が無添加～ $200\text{ppm}$ 程度とし、 $\text{Mg}$ 含有量を調整した、表4の組成を有する1ton消耗電極(残部： $\text{Fe}$ および不可避免的不純物)を溶製した。

VIMでは真空度 $13.3\text{kPa}$ において、溶鋼中に $\text{Ni}-\text{Mg}$ 合金による $\text{Mg}$ の添加を行ない、その後鑄型内で凝固させ、VARに供する1次溶解電極を製造した。

また比較材としてVIMで $\text{Mg}$ 微量添加もしくは無添加の条件で製造した消耗電極も製造した。

これらVIMで製造した電極を同一条件の下でVARを用いて再溶解し、鋼塊を製造した。VARの鑄型はそれぞれ同一のものを扱い、真空度は $1.3\text{Pa}$ 、投入電流は鋼塊の定常部で $6.5\text{kA}$ で溶解した。

得られた鋼塊を断面寸法 $400\text{mm}\times 50\text{mm}$ のスラブに鍛伸後、熱処理を施し、スラブ幅方向中心部から $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ の試験片を切りだし、所定の硬さのマルテンサイト組織に調整して、供試材とした。ここで熱処理は、硬さ

40HRC $\pm$ 5を得るように、焼入れは1000℃で1時間加熱してから空冷し、その後焼戻しとして520℃から580℃の20℃刻みの適正温度で1時間加熱後空冷するものである。

表 4

5

(mass%)

No.		C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	Cu	N	O	Mg	Alppm/ Mgppm	備考
1	電極	0.030	0.29	0.32	6.01	3.00	0.80	1.50	0.0015	0.0012	0.0080	100	本 発 明
	鋼塊	0.029	0.29	0.32	6.01	3.00	0.80	1.50	0.0009	0.0006	0.0002	—	
2	電極	0.031	0.28	0.31	5.13	3.03	0.85	1.45	0.0016	0.0011	0.0099	85.8	本 発 明
	鋼塊	0.031	0.28	0.30	5.13	3.03	0.85	1.45	0.008	0.0005	0.0003	—	
3	電極	0.029	0.29	0.29	5.03	3.02	0.90	1.52	0.0009	0.0005	0.0092	97.8	本 発 明
	鋼塊	0.029	0.29	0.29	5.03	3.02	0.90	1.52	0.0006	0.0004	0.0002	—	
4	電極	0.030	0.29	0.32	6.01	3.00	0.75	1.50	0.0015	0.0013	0.0102	73.5	本 発 明
	鋼塊	0.030	0.29	0.32	6.01	3.00	0.75	1.50	0.0008	0.0005	0.0002	—	
5	電極	0.031	0.30	0.32	6.50	3.56	0.82	1.48	0.0015	0.0020	0.0002	4100	比 較 例
	鋼塊	0.031	0.30	0.32	6.50	3.56	0.82	1.48	0.0008	0.0010	0.0002	—	
6	電極	0.030	0.32	0.32	3.95	3.42	0.87	1.50	0.0021	0.0005	0.0004	2175	比 較 例
	鋼塊	0.030	0.32	0.32	3.95	3.42	0.87	1.50	0.0009	0.0003	0.0003	—	

そして、これら供試材について、介在物サイズおよび磨き性を評価した。介在物については上記マルエージング鋼と同様の酸抽出処理により各TPの試料を溶解し、フィルターろ過して得られた介在物長さをSEMにて観察した。

- 10 磨き性の評価は、供試材をグラインダー→ペーパー→ダイヤモンドコンパウンド方式にて#3000レベル、および#6000レベルに鏡面仕上げを行い、10倍の拡大鏡を用いて微細なピット発生個数をカウントして評価した。

評価基準は非検面積2500mm<sup>2</sup>において、ピット数4個未満のものを◎、4～7個未満のものを○、7～10個未満のものを△、それ以上のものを×と

- 15 した。以上の評価結果を表5に示す。

表 5

No.	硬さ (HRC)	介在物最 大長さ ( $\mu\text{m}$ )	磨き性		備考
			#3000	#6000	
1	38.2	9.5	○	○	本発明
2	38.5	7.8	◎	◎	本発明
3	39.1	8.1	◎	◎	本発明
4	39.1	9.2	◎	◎	本発明
11	41.2	15.5	×	×	比較例
12	39.8	13.2	△	△	比較例

表 5 の結果より、本発明材はプラスチック金型用鋼の優れた磨き性に対して明  
5 らかな効果があることを確認できた。

#### 産業上の利用可能性

本発明の鋼塊は鋼塊中に存在する非金属介在物を微細に分散させることができ、  
高サイクル疲労強度が問題となるマルエージング鋼、介在物による鏡面磨き性が  
問題となる金型鋼などの他、介在物のサイズが問題となる鋼全般の製造方法とし  
10 て有効である。

## 請求の範囲

1. 溶鋼中に混濁する酸化物の組成をMgO主体とするに十分な量のMgを有する溶湯に調整するMg酸化物形成工程と、該Mg酸化物形成工程よりも雰囲気
- 5 の真空度を減圧として、溶湯中のMg酸化物をMgと酸素に解離させ、Mg含有量をMg酸化物形成工程の50%以下とする解離工程を経る鋼塊の製造方法。
2. Mg酸化物形成工程を一次溶解とし、該一次溶解時の溶鋼中に混濁する酸化物の組成をMgO主体とするに十分な量のMgを有する溶湯に調整した後、凝固させるものとし、解離工程を一次溶解時よりも真空度を減圧として再溶解し、
- 10 Mg酸化物をMgと酸素に解離させ、Mg含有量を再溶解前の50%以下とするものとする請求項1に記載の鋼塊の製造方法。
3. 再溶解は真空アーク再溶解である請求項2に記載の鋼塊の製造方法。
4. 窒化物形成元素を鋼塊成分として含有する請求項2または請求項3に記載の鋼塊の製造方法。
- 15 5. Mg酸化物形成工程の真空度は6kPa～60kPaであり、解離工程の真空度は0.6kPaよりも減圧とする請求項1から請求項4までの何れか1項に記載された鋼塊の製造方法。
6. Mg酸化物形成工程においてMg量(MgO<sub>XI</sub>)とAl量(AlO<sub>XI</sub>)との関係が、 $\text{AlO}_{\text{XI}}(\text{mass ppm}) / \text{MgO}_{\text{XI}}(\text{mass ppm}) = 5 \sim 100$ となるように調整する請求項1から請求項5までの何れか1項に記載された鋼塊の製造方法。
- 20 7. 溶鋼中へのMgの添加は、Mg含有量がmass%で20%以下(0は含まず)を含有したNi-Mg合金としての添加である請求項1から請求項6までの何れか1項に記載された鋼塊の製造方法。
- 25 8. 鋼塊はAlを0.01～6mass%含む鋼塊である請求項1から請求項7までの何れか1項に記載された鋼塊の製造方法。
9. 鋼塊はTiを0.1～2mass%含む鋼塊である請求項1から請求項8までの何れか1項に記載された鋼塊の製造方法。
10. 鋼塊はマルエージング鋼である請求項1から請求項9までの何れか1項

に記載された鋼塊の製造方法。

11. 鋼塊は工具鋼である請求項1から請求項9までの何れか1項に記載された鋼塊の製造方法。

12. 前記マルエージング鋼は、実質的に、mass%で、O（酸素）：10  
5 ppm未満、N（窒素）：15 ppm未満、C：0.01%以下、Ti：0.3  
～2.0%以下、Ni：8.0～22.0%、Co：5.0～20.0%、  
Mo：2.0～9.0%、Al：0.01～1.7%、および残部としてのFe  
および不可避不純物から成る請求項10に記載された鋼塊の製造方法。

FIG. 1a

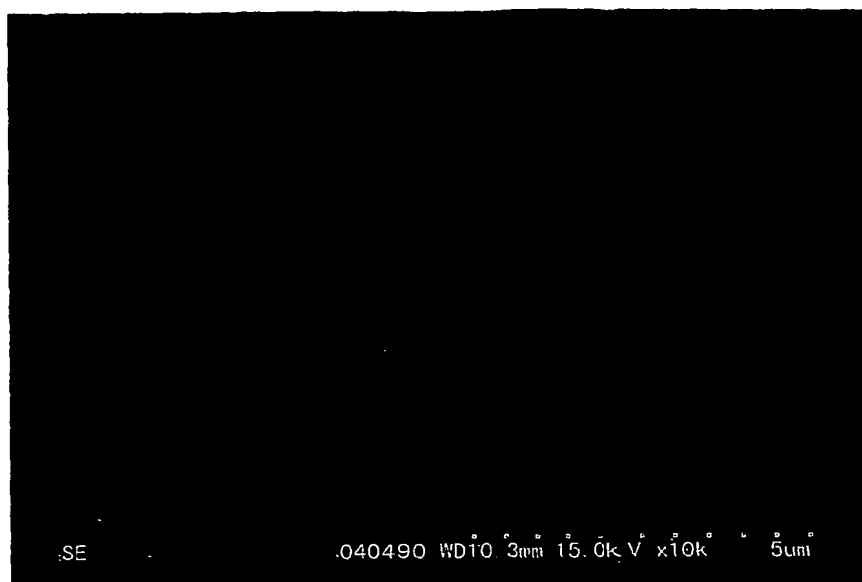


FIG. 1b





FIG. 1c



FIG. 2



FIG. 3a



FIG. 3b

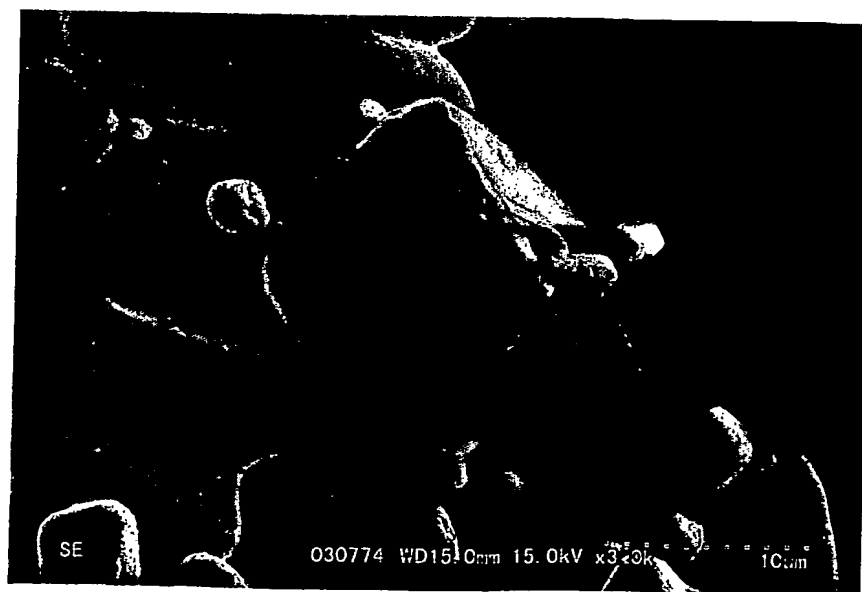


FIG. 4a

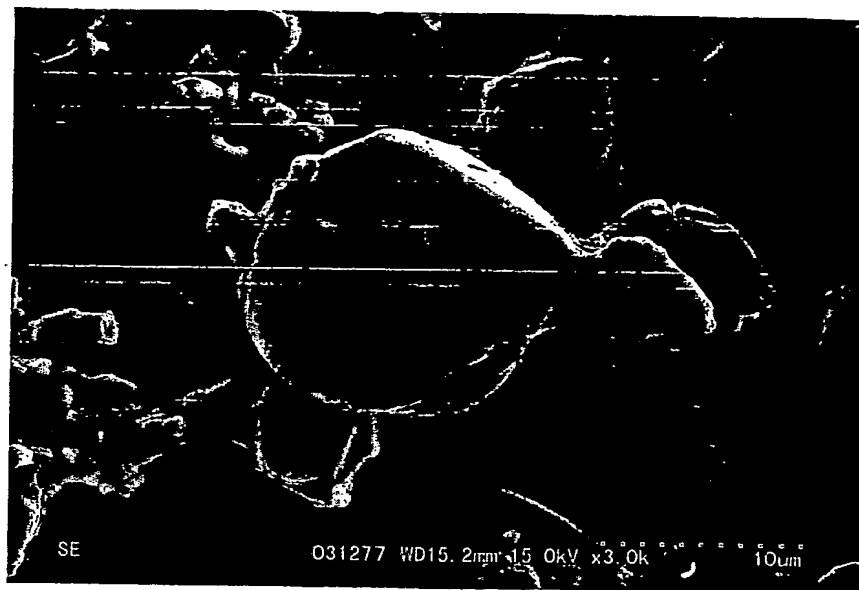


FIG. 4b

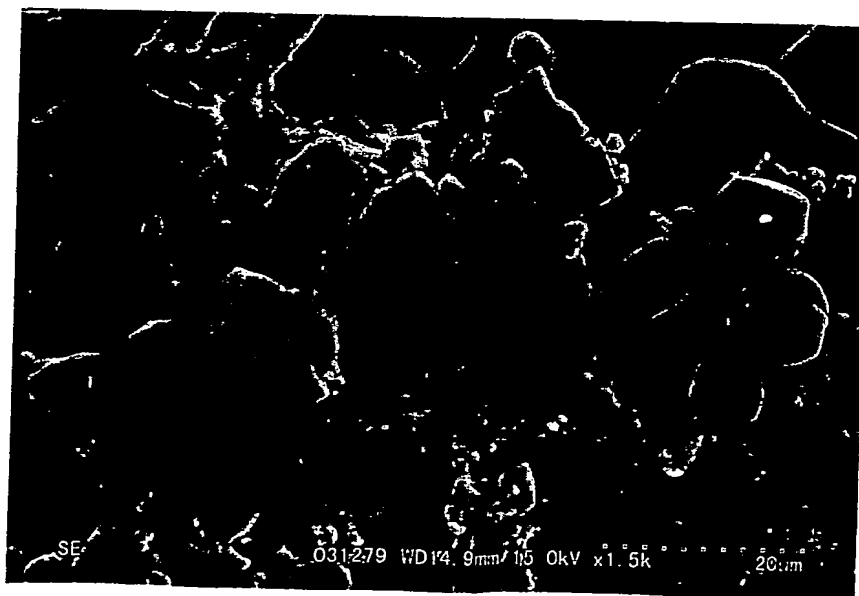


FIG. 5a

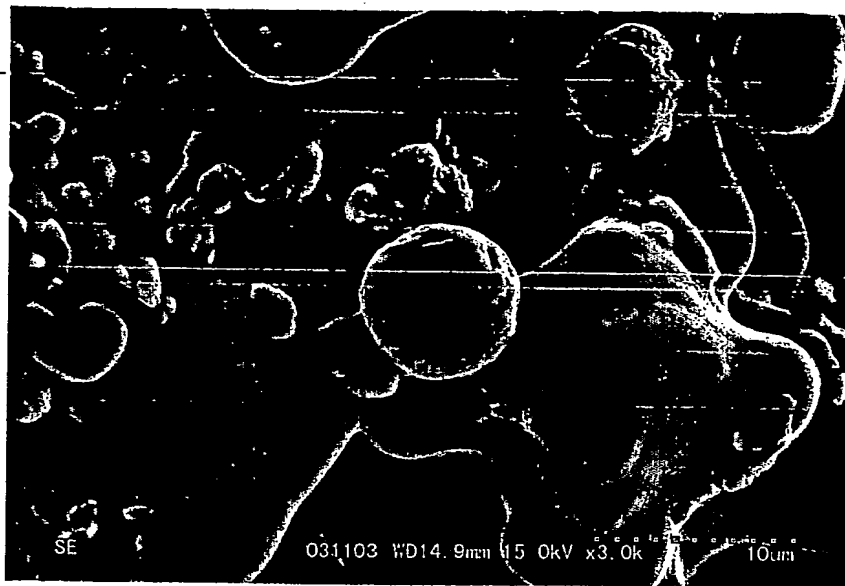


FIG. 5b



6/9

FIG. 5c

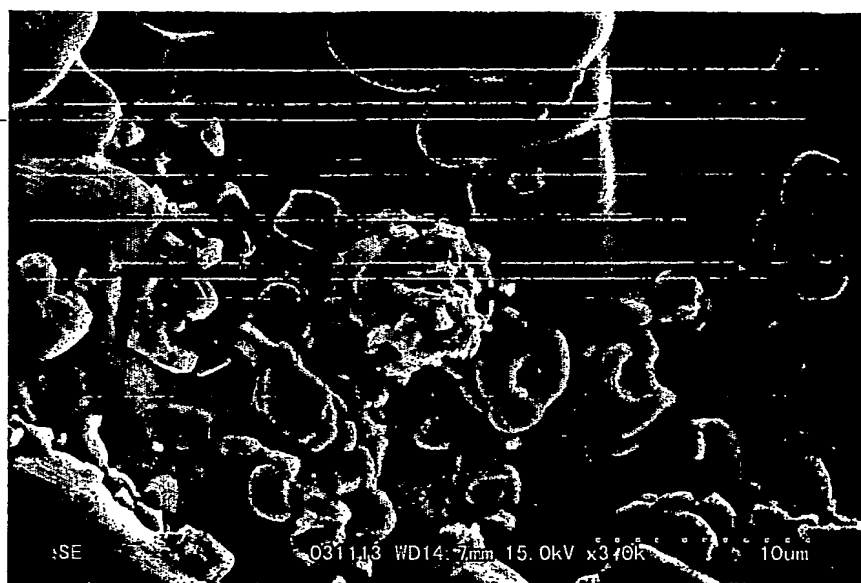


FIG. 6a



FIG. 6b



FIG. 7

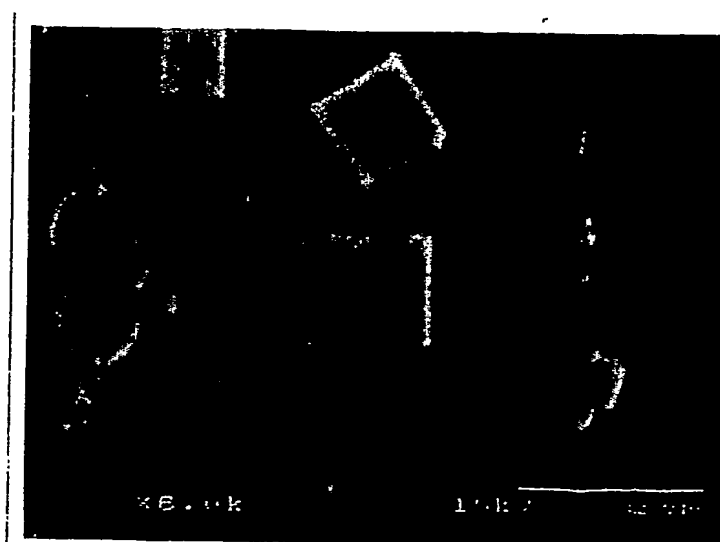
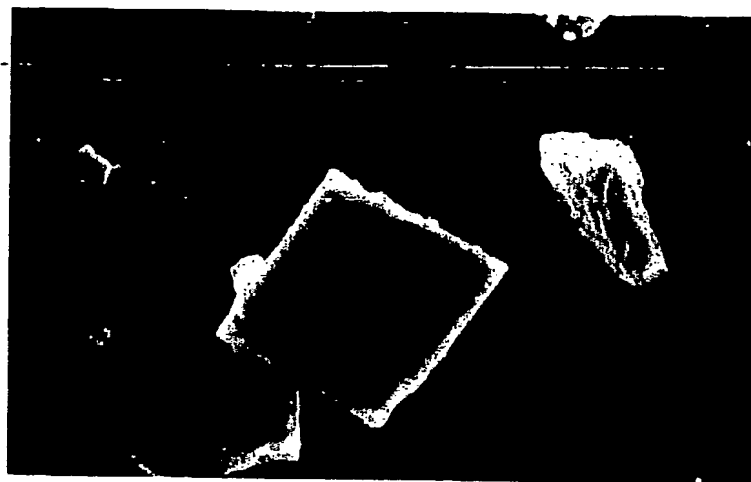
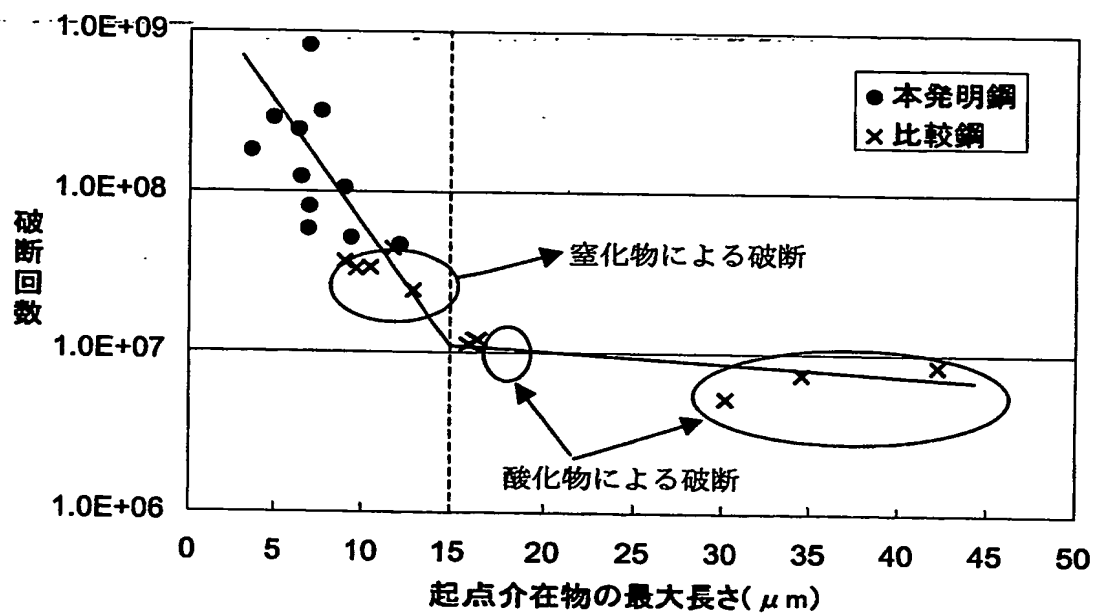


FIG. 8



5  $\mu$  m

FIG. 9





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006287

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C21C7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C21C7/00-7/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho - 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 55-091923 A (Vuashipari Kutato Inteizetto), 11 July, 1980 (11.07.80), Claims (Family: none)	1-12
Y	JP 05-186813 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 27 July, 1993 (27.07.93), Claims; Par. No. [0005] (Family: none)	1-12
Y	JP 2002-161309 A (NKK Corp.), 04 June, 2002 (04.06.02), Claims (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July, 2004 (26.07.04)

Date of mailing of the international search report

10 August, 2004 (10.08.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C21C7/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C21C7/00-7/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 55-091923 A (ヴァシバリ・クタトー・インテイゼット) 1980. 07. 11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1~12
Y	J P 05-186813 A (日新製鋼株式会社) 1993. 07. 2 7, 特許請求の範囲、第0005段落 (ファミリーなし)	1~12
Y	J P 2002-161309 A (日本鋼管株式会社) 2002. 06. 04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1~12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 07. 2004

国際調査報告の発送日

10. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

米田 健志

4 K

8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**